

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
 - GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

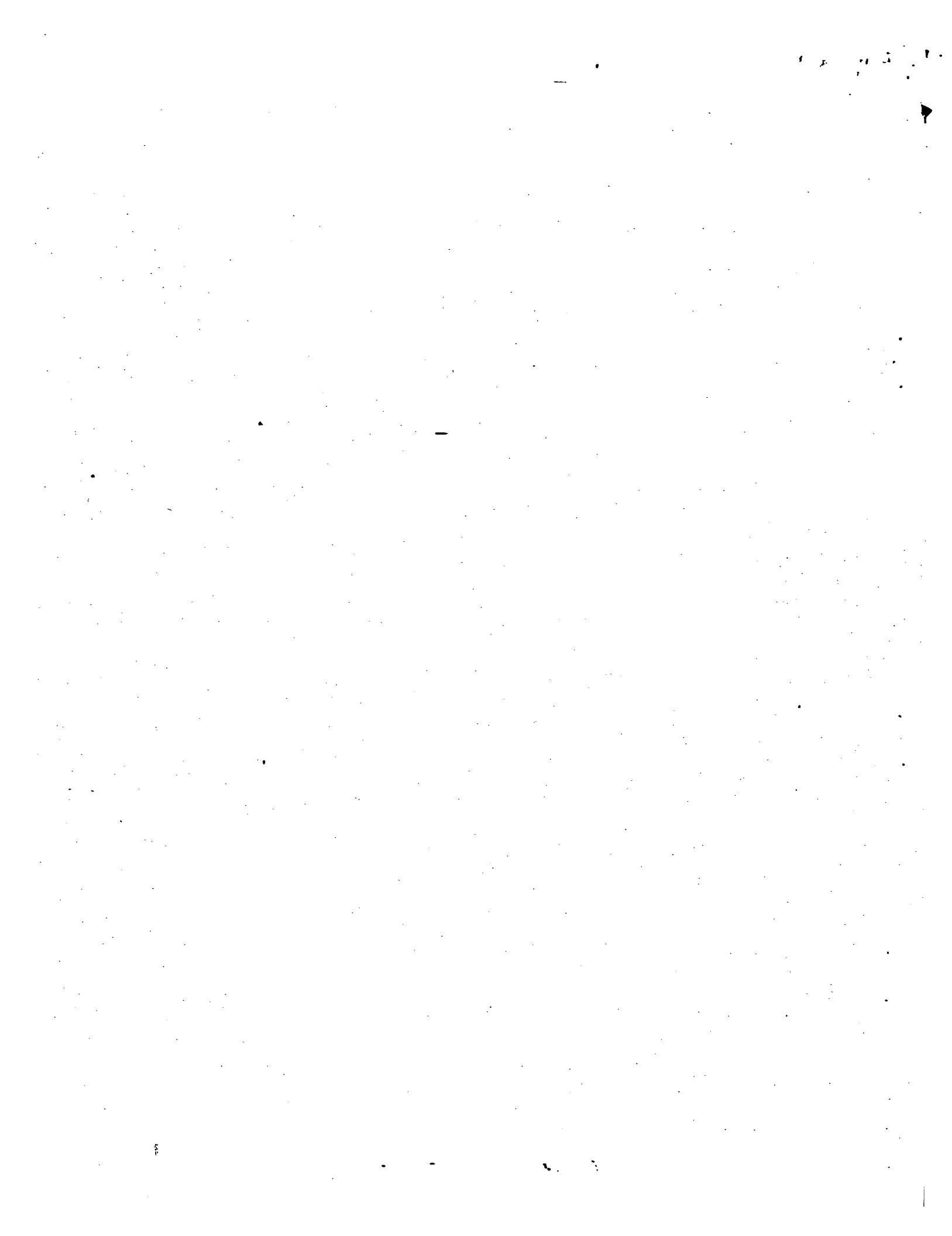
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JA 0040760
APR 1978

37505A/21	A41 E13	TEL 28.09.76 *JS 3040-760
TEIJIN KK		
28.09.76-JA-115365 (13.04.78) C07d-2, + 45		
Unsabd. imido-ester(s) used to mfr. polyesterimide resins - prep'd. by reacting unsabd. imido-carboxylic acid with poly:ol		
<p>New process for producing unsabd. imidoesters comprises (1) reacting ≥ 1 species (cpd. A) of unsabd. imidocarboxylic acids of formula (I) and/or their esters with ≥ 1 species of polyols (B), or alternatively (2) reacting cpd. (A) and polyols (B) with ≥ 1 species of polycarboxylic acids and/or their ester-forming derivs. (C) (where R = (m+1)-valent organic residue; D = vivalent organic residue contg. ethylene type C-C double bond; m is ≥ 1).</p> <p>The unsabd. imidoesters are solidified by radical reaction of Michael addn. to polyamines to yield heat-resisting polyester imide resins, which are used as mouldings, enamel varnish, films, impregnant varnish or adhesives.</p> <p>In (I), D includes </p> <p>CH₃-C=CH- and -CCl=CCl-, and R can be explained by the</p>		

A1-B3, 1-C1) E(6-D3, 6-D13, 7-D2, 7-D3). 356

corresp. aminocarboxylic acids of formula NH₂(CH₂)_p-COOH (where p = 1-20), or aminocarboxylic acids such as hexahydro-p-aminobenzoic acid, 4-aminomethyl-cyclohexanecarboxylic acid, etc. (B) includes aliphatic or alicyclic polyols, e.g. ethylene glycol, tetramethylene glycol, cyclohexanedimethanol, etc., or aromatic or heterocyclic polyols, e.g., hydroquinone, tri(β-hydroxyethyl)isocyanurate, etc. (C) includes terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, etc. The reaction is carried out at 150-300°C under usual or decreased pressure in fusing state or in an inert solvent, e.g., PhMe, Ph(Me)₂, PhCl, Ph(Cl)₂, PhNO₂, cresol, in the presence of Li, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B or their cpds. (5pp52)



⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53-40760

⑪Int. Cl.²
C 07 D 209/48

識別記号

⑫日本分類
16 E 33

庁内整理番号
7009-44

⑬公開 昭和53年(1978)4月13日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭不飽和イミドエステル類の製造法

⑮特 願 昭51-115365

⑯出 願 昭51(1976)9月28日

⑰發明者 稲田博夫
同 岩田薰

日野市多摩平3-18-4

吉田二司

日野市多摩平3-5-18

⑱出願人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑲代理 人 弁理士 前田純博

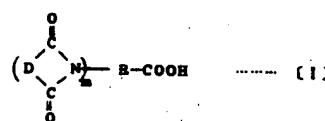
明細書

1. 発明の名前

不飽和イミドエステル類の製造法

2. 本許請求の範囲

1. 一般式(1)



出し、式中Bは(=+1)個の有機基、Dはエチレン基-二重結合を含む2個の有機基、nは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少くとも1種の化合物(I)と、少くとも1種のポリオール(I)と、少くとも1種のポリカルボン酸及び/又はそのエステル形成性高導体(II)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

2. 一般式(1)

但し、式中Bは(=+1)個の有機基、Dはエチレン基-二重結合を含む2個の有機基、nは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少くとも1種の化合物(I)と、少くとも1種のポリオール(I)と、少くとも1種のポリカルボン酸及び/又はそのエステル形成性高導体(II)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

3. 発明の詳細な説明

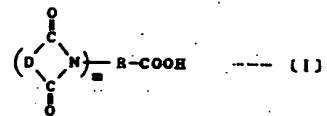
本発明は耐熱性高強度の原料として有用な不飽和イミドエステル類の製造法に関する。従来、不飽和基を有し、ラジカル硬化し易い樹脂としては、例えば不飽和ポリエチレン、ジアリールフタレート樹脂及びマレイイミド系樹脂等が知られている。特にマレイイミド系樹脂は一般

ビスマレイミド化合物をラジカル的に硬化させることにより得られ、耐熱性に優れた樹脂として電気、電子、機械その他の部品等の分野に成膜品、化粧板、模擬板、エナメルワックス、合板ワニス等の形態でひろく使用されている。更に上記ビスマレイミド化合物は、これが單にラジカル的に硬化可能であるのをさらずボリマーととのマイケル付加反応により架橋硬化することも可能であり、応用範囲の広い化合物である。かかるビスマレイミド化合物のうち既に主張したエスチル結合を有するいわゆるイミドエスチル化合物は上記硬化処理により可塑性の良好な耐熱性樹脂を与える材料として帶に有用である。

本発明者は、この様な本発明にマレイイド基の如き不飽和イミド基を有するエスチル類の改良された製造法を提供すべく既往研究の結果本発明に到達したものである。

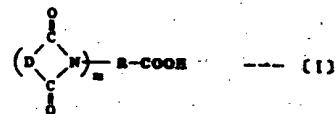
即ち本発明は、

（1）一般式（I）



但し、式中 R は (n + 1) 倍の有機基、D はエチレン基炭素-炭素二重結合を含む 3 倍の有機基、n は 1 以上の整数を示す。
で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエスチルの少くとも 1 種の化合物 (I) と少くとも 1 種のボリオール (II) とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエスチル類の製造法（以下発明山ともいいう）である。

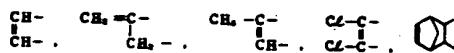
（2）一般式（I）



但し、式中 R は (n + 1) 倍の有機基、D はエチレン基炭素-炭素二重結合を含む 3 倍の有機基、n は 1 以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエスチルの少くとも 1 種の化合物 (I) と少くとも 1 種のボリオール (II) とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエスチル類の製造法（以下発明山ともいいう）である。

本発明山及びはにおいて細成分と用いられる化合物は一般式（I）で表わされる不飽和イミドカルボン酸やそのエスチルである。一般式（I）における D としては、例えば



及び  が表わされ、特に  が好ましい。

一般式（I）における R としては、これを便宜上対応するアミノカルボン酸の形で示すと



〔但し、n は 1 ~ 20 の整数〕

で示される 1-アミノカルボン酸、更にはヘキサヒドロ-1-アミノ安息香酸、1-アミノメ

チルシクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族あるいは脂族族のアミノカルボン酸；例えば 1-アミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、4-アミノ-2-カルボキシベンソフエノン等の芳香族アミノカルボン酸等があげられる。

不飽和に用いられる細成分としては、一般式（I）で示されるイミドカルボン酸の他にそのエスチルが好ましく使用される。該エスチルとは炭素数 1 ~ 4 のアルキルエスチル、あるいは不活性有機酸で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 15 のアリールエスチルである。例えばメチルエスチル、エチルエスチル、イソプロピルエスチル、エーテルエスチル、エーテルエスチル、イソブチルエスチル等のアルキルエスチル；例えばエニルエスチル、トリールエスチル、ナフチルエスチル、キシリルエスチル、クロルフェニルエスチル、メトキシフェニルエスチル等のアリールエスチル等があげられる。

山成分としては、これらのイミドカルボン酸及びそのエスチルのうち、アリールエスチルが

その反応性も高く、次に述べる四成分あるいは四+四成分との反応に類似の反応等を併せわざいので好ましい。既にフェニルエスチルが好んで用いられる。

本発明において四成分として用いられるポリオールとしては、例えばエチレンタリコール、プロピレンタリコール、トリメチレンタリコール、テトラメチレンタリコール、ベンタメチレンタリコール、オクタメチレンタリコール、ヘキサメチレンタリコール、デカタメチレンタリコール、シクロヘキサンジタリコール、ジエチレンタリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール等の脂肪族あるいは環状族のポリオール；例えばエチーピス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、エチーピス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ハイドロキサン等の芳香族ポリオール；例えばトリス(4-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等の複数種含有ポリオール等を挙げることができる。

ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、1,4-ブタンテトラカルボン酸ジ無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸ジ無水物、1,4-エチーナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、トリメリット酸無水物等の酸無水物を挙げることができる。即ちこれらポリカルボン酸及びそのエステルが酸性無機物と反応する性質にすぎず、例えば分子中にイミド結合、ヒダントイン結合、オキサジアゾール結合、ベンファミダゾール結合、ベンフォキサゾール結合、トリアゾール結合等を有するポリカルボン酸及びそのエステル形成性無機物も同様に使用することができる。

本発明の方法に従つて反応の順序は大別すると次の四くに分れる。

① 由成分及び四成分、又いは由、四及び四の三成分を同時に酸無反応せしめる〔本発明①又いは本発明Ⅳ〕。

② 四成分と四成分とを予め反応せしめ、次いで由成分を加えし反応せしめる〔本発明④〕。

特開昭53-40760(3)

これらのポリオールは既んの例示であり、他にも例えばジメチル-1,3-ビスヒドロキシエチルヒダントインの如き分子中にヒダントイン結合を有するものやその他のイミド結合；オキサジアゾール結合、ベンファミダゾール結合、ベンフォキサゾール結合、トリアゾール結合等を分子中に有するポリオールも同様に使用することができる。

本発明において四成分として用いられるポリカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ツブエニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、トリメチル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、セベナン酸、テジビン酸等が挙げられる。本発明では、ポリカルボン酸のエスチル化物も用い得る。即ち無機酸無機物と反応する性質の無機物も好んで用いられる。かかる無機物としては酸化チタン、アルミニウムはアリールエスチル、又いは例えばビコトリル酸ジ無水物。

これらの反応は通常100-200°Cで、密閉あるいは瓶圧下にいずれかの成分を瓶圧下あるいは不密閉容器、例えばトルエン、ベンゼン、タロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、タレゾール等の共溶下に行なわれる。

反応に際しては、無機酸好んで用いられ、例えばLi、Na、K、Cs、Mg、Mn、Zn、Pb、Co、Ti、Sr、Ba、Pb、Ge、B等いはこれらの化合物が用いられる。

本発明において、由成分としてイミドカルボン酸を用いの場合はでの反応性が弱いはアリールエスチルに比べると劣る。しかし、その代にはジフェニルカルボネートの如きジアリールカルボネートセカルボン酸に対しシクロヘキサンエチルはそれ以上併用すると反応が促進されるので好ましい。

本発明により得られる不溶性イミドエスチル類は前述の如くラジカル的に減いはポリアミンとのマイケルカイ反応あるいはその他の手段により硬化せしめることにより耐熱性に優れたポリエ

ステルライミド系樹脂に転化できる。この樹脂は成膜性、エアメルワニス、フィルム、合成ワニス、接着剤等の有用な用途に広く用いることができる。

以下に実施例をあげる。なお例中の「部」はすべて「基盤部」である。

实 例 1

ジメチルテレフタレートを 1.0 g, エチレン
テラニーニュ 6 g, ドラニ (アーニドニキシニ
テル) インシアヌレートを 0.5 g, テニニウム
トライドを 0.01 g を精留精付反応器に
仕込み、150—240°C に加熱し、反応によ
つて生成するメタノールを系外に除去せしめつ
つ反応せしめた。性ば測定量のメタノールが
放出してから反応物を精留精付を反応器に移し、

に被圧とし 10 分後に起始圧約 6 mm Hg となる様にし、更に 2 分間反応せしめた。次にヨーマレイミド安息香酸エニル 8.0 g を加熱し反

フェニルメタジ2,4-巣を添加し250℃で15分加熱すると硬化し、耐熱性の優れた樹脂を与えることがわかつた。

卷之三

搅拌板付反応器にイソブタル酸ジエニル
2.86.2g, ヨーマレインミド安息香酸フェニル
1.17.2g, エチレンタリコール6.2g, ベン
タエリスリトル1.14g, テタニウムアトラ
ブトキシド0.07gを仕込み、25.0℃で常圧
下20分、次いで系内を数々に減圧とし、1.5
分毎に約0.5mmHg の絶対圧として更に15分
反応せしめ、酸化錠100-110℃での透明の
イミドエスチルを得た。この反応生成物1.0g
に対し1.2倍の4-メタジアミノジフェニルエー
テルを添加し、20.0℃で1時間加熱したとこ
ろ耐熱性の優れた樹脂が得られた。

天朝外史

トーマスレイミド安藤香緑（ふじ緑）トリスヒ

特開昭53-40760(4)
 底温度を250℃に下げ、常圧下15分、次いで系内を10分後に飽和圧約0.5mHgとなる様に徐々に減圧し、更に3分間反応せしめた。得られたイミドニステル化合物は軟化点95~100℃であり透明であつた。該イミドニステル化合物10gに4-イソアミノジフエニルメタン1.0gを混合し、200℃にて1時間加熱したところ反応物は軟化し耐熱性の被れ丸樹脂が得られた。

寒 風 例 二

5.5-ジメチル-1,3-ビス(メヒドロキシエチル)ヒドントイン-2-L6g, 溶媒正压 981
mlを搅拌糊付き反応瓶に仕込み、260°Cで常
圧下30分、次いで15分後に绝对压約4.5-
mmHgで減压蒸留を用いて、溶媒を除き、残
留物を水で洗浄して、水を除き、残留物を
せしめた。得られたイミドエステル化合物は收
化率 80.0-80.0%で透明であつた。このイミド
エステル化合物 1.0gに対し 1.0g-ジアミノジ

ドロキシエチルイソシアレート 2.61 g, ジフェニルカーボネート 7.06 g, テタニウムテトラブトキシド 0.03 g, 及びヨウタレゾール 1.00 g を還流内鉢糊付き反応器に仕込み、ヨウタレゾールの蒸気下 4 時間反応せしめた。次に反応物を実験例 3 と同様の反応器に移しヨウタレゾールを追出した後、実験例 3 と同様に反応せしめたところ収率 9.5-10.5% の透明のイミドエチル化合物が得られた。

寒風集 5

ジメチルテレフタレート 1 量 4 部、エチレン
グリコール 6.2 部、オオベンゼンレンジグリコール
1 量 4 部、酢酸カルシウム 0.02 部を複数層付
き反応器に仕込み、150~230℃で加熱し
て反応槽底のメタノールが放出するまで反応せ
しめた。次に反応物を複数層付き反応器に移し
、(1.6-エンドメチレン-1.2.2.6-テト
ラヒドロフタルイミド) 安息香酸フェニル 2.3
部を添加し 250℃で常圧下 30 分、次に系内を

所々に減圧とし、15分後に約9.5mHgの過
対圧とし、更に15分反覆せしめたところ軟化
度100～105%の透明のイミドエスチル化
合物が得られた。

特許出願人 告人株式会社
代理人 井坂土 舟 田 美 雄

特開昭53-40760◎

手続補正書

昭和51年11月2日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特開昭51-115565号

2. 発明の名称

不飽和イミドエスチル膜の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(300) 告人株式会社

代表者 大庭晋三

4. 代理人 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(近野ビル)

告人株式会社内

(7726) 井坂土舟 田 美 雄

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細を説明」の部

6. 補正の内容

特許

(1) 明細書第6頁第5行目の「モノ安息香酸、
55-」を「モノ安息香酸、P-アミノ安息
香酸、55-」に訂正する。

以上

2650215 — 526/262

~~2890201~~ —
262 — 526/262

~~2906738~~ — 525/411

~~29719444~~ — 526/256

~~3024915~~ — 526/257

3429713 — 528-319